

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 26 403 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 F 7/00**

C 07 F 9/00  
C 07 F 5/00  
C 07 F 19/00  
C 08 F 10/00  
C 08 F 4/58  
C 08 L 23/00

⑯ Aktenzeichen: 198 26 403.8  
⑯ Anmeldetag: 15. 6. 98  
⑯ Offenlegungstag: 16. 12. 99

DE 198 26 403 A 1

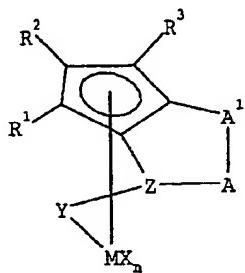
⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:  
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Langhauser, Franz, Dr., 67152 Ruppertsberg, DE;  
Schweier, Günther, Dr., 67159 Friedelsheim, DE;  
Sitzmann, Helmut, Prof. Dr., 67659 Kaiserslautern,  
DE; Krammer, Ralf, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;  
Saurenz, Dirk, 67691 Hochspeyer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Übergangsmetallkomplexe

⑯ Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln  
(Ia) oder (Ib)

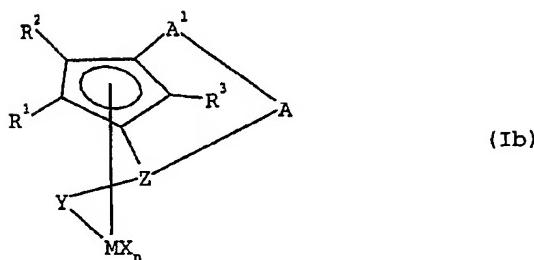


(Ia)

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal  
oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems  
oder der Lanthanoiden,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,  
C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest  
und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>5</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>,  
n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl  
2 entspricht,  
Y

— O —, — S —, > NR<sup>7</sup> oder > PR<sup>7</sup>,



(Ib)

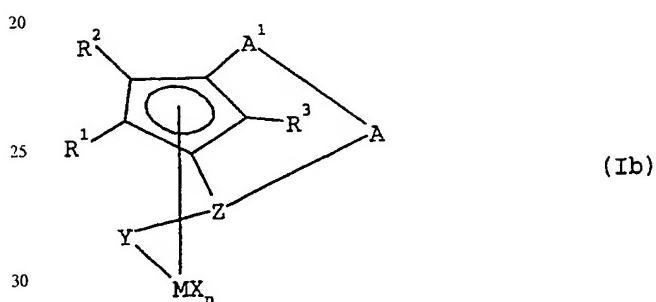
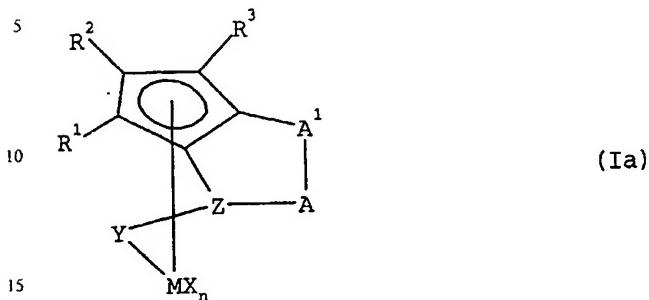
Z eine dreifachverknüpfende Brückengruppe und  
A und A<sup>1</sup> zweifachverknüpfende Brückenglieder,  
Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe,  
zu deren Herstellung als Zwischenprodukte eingesetzte  
Verbindungen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe  
zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur  
Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate  
des Ethylen oder des Propylen mit anderen  
C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung  
von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Folien,  
Fasern oder Formkörper aus diesen Polymerisaten.

DE 198 26 403 A 1

in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib)



in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei die Reste mit benachbarten Resten jeweils mit den sie verbindenden Atomen

35 einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthanoiden,

40 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>5</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>,

n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im

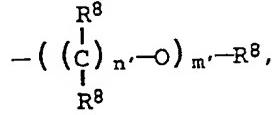
45 Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

Y -O-, -S-, >NR<sup>7</sup> oder >PR<sup>7</sup> bedeutet, wobei

50 R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>,

55



OSi(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> oder einer Kombination davon substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl

C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> ist mit

n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und

60 R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

wobei die Reste R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind,

Z eine dreifachverknüpfende Brückengruppe ist und

A und A<sup>1</sup> für zweifachverknüpfende Brückenglieder stehen.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, zu deren Herstellung als

65 Zwischenprodukte eingesetzte Verbindungen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate des Ethylen oder des Propylen mit anderen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Folien, Fasern oder Formkörper aus diesen Polymerisaten.

# DE 198 26 403 A 1

Metallocen-Katalysatoren werden in der letzten Zeit verstkt zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen eingesetzt. Bei der Ethylenpolymerisation ist es hig erwnt, einen hohen Gehalt an Comonomeren wie But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en in den Ethylenpolymeraten zu erhalten. Bei der Propylenpolymerisation wird in der Regel ein isotaktischer Aufbau der Polymerketten angestrebt. Mit Metallocen-Katalysatoren können 5 über die Ligandenstruktur diese Eigenschaften gesteuert werden.

Allgemein wird angenommen, dr der Öffnungswinkel zwischen den Cyclopentadienytringen des Metallocens einen großen Einfluß auf das Einbauverhalten besitzt. Einen großen Öffnungswinkel kann man z. B. durch Verbrückung der Ringe durch eine SiMe<sub>2</sub>- oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Brücke erreichen. Solche Metallocen-Katalysatoren sind beispielsweise in der EP-A 336 128 beschrieben. Durch die Verbrückung können diese Komplexe sowohl in racemischer als auch in meso-Form existieren. Die racemischen Metallocene eignen sich besonders für den Einsatz in der Propylenpolymerisation, da hier stereo-selektive Katalysatoren notwendig sind. Ein Nachteil dieser Metallocene ist aber, dr bei der Synthese in der Regel ein Gemisch aus racemischer und meso-Form anflt, aus dem die meso-Form aufwendig abgetrennt werden muß. 10

Bei anderen Metallocen-Katalysatoren ist ein Cyclopentadienyling durch einen Heteroliganden, beispielsweise eine Amidgruppe, ersetzt. Die Amidgruppe ist bei diesen Metallocenen über eine Brücke (z. B. SiMe<sub>2</sub>) kovalent mit dem Ringsystem verbunden. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in der EP-A 416 815 und EP-A 420 436 beschrieben. Es ist bekannt, dr Metallocenkomplexe dieser Art besonders gut Comonomere bei der Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation einbauen und eine hohe Molmasse liefern. Allerdings war es bisher nicht möglich, mit Komplexen dieses Typs isotaktisches Polypropylen zu erhalten, da das Metallzentrum keine C<sub>2</sub>-Symmetrie aufwies. Das erhaltene Polypropylen war ataktisch mit teilweise syndiotaktischen Anteilen (WO 94/00500, US-A 5 096 867, EP-A 520 732, US-A 5 504 169). 15

Neben den Metallocenen mit einem Cyclopentadienyling und einem Heteroatom als Liganden sind auch komplexere Systeme z. B. mit einem Fluorensystem und einem Heteroatom bekannt (Okuda et al., Organometallics 1995, 14, 789-795). Auch hierbei erhält man aber kein chirales Metallatom. Wrend in der US-A 5 026 798 die Synthese von teilweise isotaktischem Polypropylen mit Katalysatoren dieses Typs beschrieben, zeigen neuere Untersuchungen (A.L. McKnight et al. Organometallics 1997, 16, 2879-2885), dr mit den identischen Systemen lediglich Isotaktizität erzielt werden, die im Bereich des statistisch Erwarteten liegen. Das verwendete Ligandengerust besitzt also keinen Einfluß auf die Isotaktizität. 20

Aufgabe der Erfindung war daher, den oben beschriebenen Nachteilen abzuholen und einen Metallocenkomplex zu entwickeln, der bei der Ethylenpolymerisation verfahrenstechnische Vorteile und insbesondere einen hohen Comonomereinbau zeigt und eine hohe Molmasse liefert. Weiterhin sollte das Metallocen in der Lage sein, die Herstellung von isotaktischem Polypropylen zu katalysieren und auch dort eine hohe Molmasse zu liefern. Schließlich sollte die Struktur des Metallocens so beschaffen sein, dr es verfahrenstechnisch einfach herzustellen ist und insbesondere bei der Synthese keine meso-Form entstehen kann, die für viele Anwendungen sonst aufwendig abgetrennt werden muste. 25

Demgemtzt wurden die eingangs definierten Übergangsmetallkomplexe gefunden. Außerdem wurden Verfahren zu deren Herstellung, zu ihrer Herstellung als Zwischenprodukte eingesetzte Verbindungen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate des Ethylen oder des Propylen mit anderen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Folien, Fasern oder Formkörper aus diesen Polymerisaten gefunden. 30

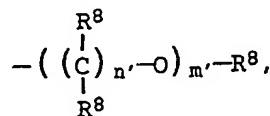
Die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> sind vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl sowie die verschiedenen Isomeren von Pentyl oder Hexyl, oder ein Arylreste wie Phenyl oder Naphtyl, die unsubstituiert oder mit Alkylresten aus der gerade genannten Gruppe substituiert sein knen. Ebenfalls bevorzugt sind Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup>, die mit benachbarten Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> oder mit Substituenten des Brckenglieds A<sup>1</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 10 C-Atome aufweisen, gestigt oder ungestigt Ring bilden. 40

Unter den Übergangsmetallen M in den allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) sind die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems, also Titan, Zirkonium und Hafnium, bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Titan und Zirkonium. 45

Als Liganden X sind insbesondere die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod zu nennen, besonders bevorzugt ist Chlor. Unter den C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylresten kommen besonders Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl in Betracht. Bevorzugter C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylrest ist der Phenylrest. 50

Die Zahl n entspricht der Wertigkeit von M minus der Zahl 2, d. h. für die Komplexe von Titan, Zirkonium oder Hafnium ist n = 2, für die Komplexe von Vanadium, Niob oder Tantal ist n = 3 und für die Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems, also Scandium, Yttrium und Lanthan, und der Lanthanoiden ist n = 1.

Von den Heteroliganden Y sind -O-, -S- und >NR<sup>7</sup> bevorzugt, wobei als Substituenten am Stickstoffatom insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl und Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> zu nennen sind. Bevorzugte Substituenten am Stickstoffatom sind auch Reste R<sup>7</sup>, die einfache oder mehrfach durch als Lewisbasen wirkende Gruppen wie Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>, 55



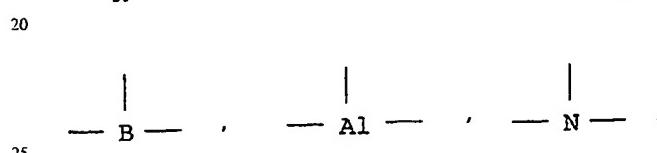
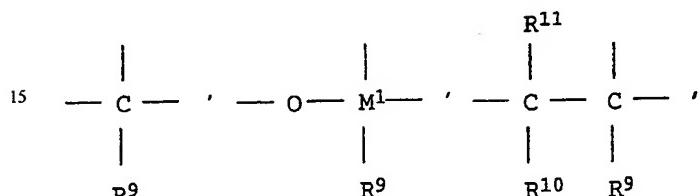
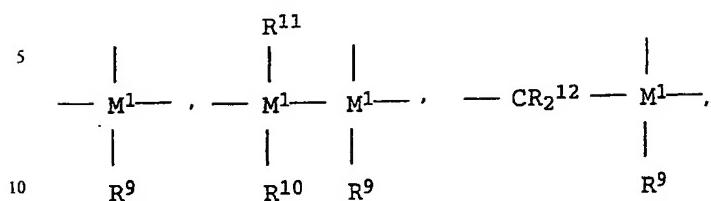
OSi(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> oder Kombinationen dieser Gruppen substituiert sind, wobei n' und m' jeweils für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 stehen. Besonders bevorzugte Gruppen sind hierbei OR<sup>8</sup> und N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugte substituierte Reste R<sup>7</sup> sind substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, insbesondere substituierte Methylgruppen, Ethylgruppen, n-Propylgruppen, iso-Propylgruppen, n-Butylgruppen, tert.-Butylgruppen und Cyclohexylgruppen. 60

Die Brückengruppe Z ist in der Regel eine dreifachverknfende organische oder metallorganische Atomgruppe, die sowohl direkt als auch über die Brückenglieder A und A<sup>1</sup> an das Cyclopentadienylingsystem sowie an den Hetero-

DE 198 26 403 A 1

liganden γ gebunden ist.

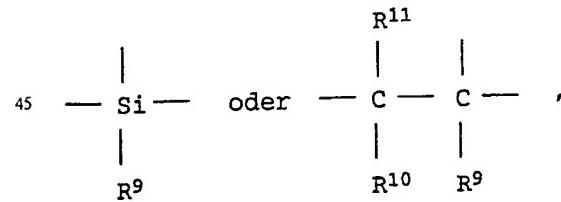
Geeignete Brückengruppen Z sind beispielsweise



wobei

- 35 R<sup>9</sup> bis R<sup>12</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei Reste R<sup>9</sup> bis R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

40 Als Brückengruppe Z eignen sich insbesondere die Reste

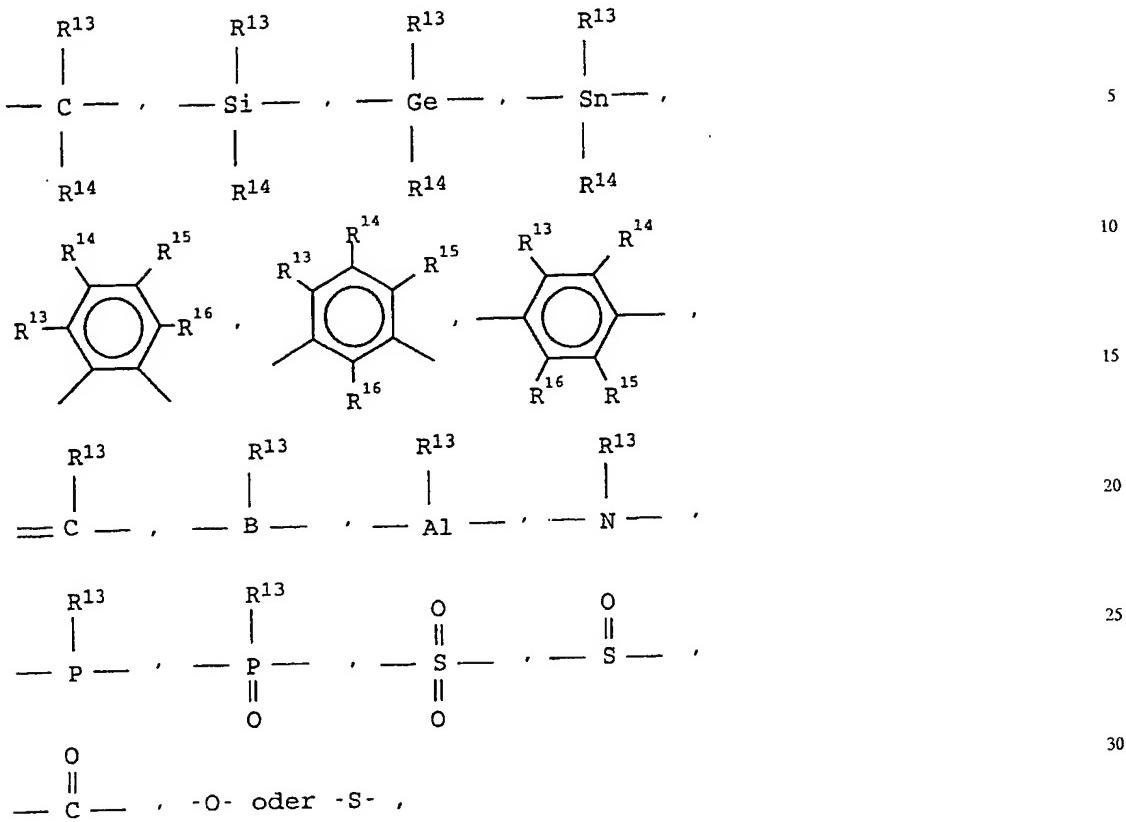


50 in denen

- R<sup>9</sup> bis R<sup>11</sup> für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl stehen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Brückengruppe Z um Si(Me), Si(Ph), Si(t-Bu) oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>). Die zweifachverknüpfenden Brückenglieder A und A<sup>1</sup> bewirken eine zweite Bindung der Brückengruppe Z an das Cyclopentadienylringssystem. Damit unterscheidet sich die "rechte" und die "linke" Seite des Metallocenkomplexes und die Generierung eines stereoselektiven Polymerisationszentrums ist möglich.

Das Brückenglied A kann wiederum aus mehreren zweifachverknüpfenden Brückengliedern  $A^2$  bestehen, wobei A bevorzugt  $-(A^2)_m$  mit m von 1 bis 6 ist. Besonders bevorzugt umfaßt das Brückenglied A von 1 bis 3 Glieder  $A^2$  und insbesondere 2 Glieder  $A^2$ .

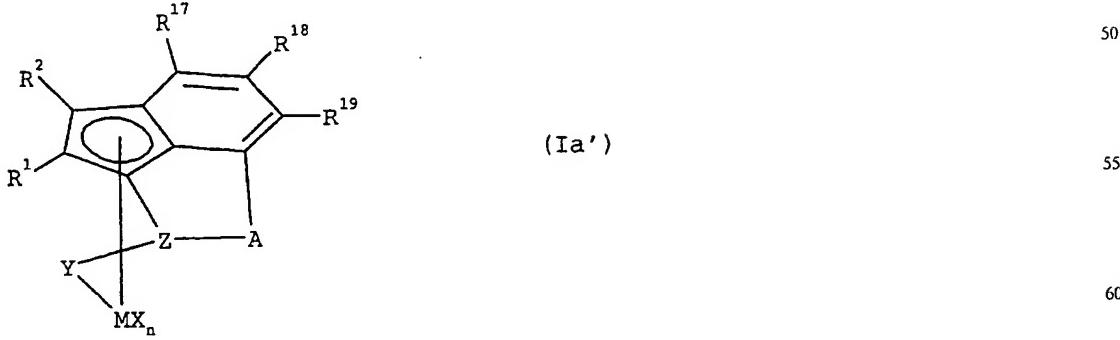
Die Glieder A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> sind in der Regel organische oder metallorganische Atomgruppen, die vorzugsweise entweder aus einem substituierten Brückenatom oder einem substituierten oder unsubstituierten aromatischen Ring bestehen. A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> sind beispielsweise



wobei  $A^1$  und die einzelnen Glieder  $A^2$  von A gleich oder verschieden sind, und  
 $R^{13}$  bis  $R^{16}$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe,  
eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  
 $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe  
bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufwei-  
senden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder  
wobei A Rest  $R^{13}$  bis  $R^{16}$  von  $A^1$  zusammen mit einem benachbarten Rest  $R^2$  oder  $R^3$  einen mit den sie verbindenden  
Atomen 5 bis 15 C-Atome aufweisendes, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden.

Bevorzugt enthalten die Glieder  $A^1$  oder  $A^2$  als Brückensubstituenten Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff oder Sauerstoff. Als  
Substituenten an den Brückensubstituenten sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Phenyl bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind  
Phenylringe, die als bevorzugte Substituenten Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen tragen können.

Besonders bevorzugt sind Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib), in denen die Gruppe  $A^1$   
mit einem benachbarten Rest  $R^2$  oder  $R^3$  einen gesättigten oder ungesättigten Ring bildet. Ganz besonders bevorzugt sind  
hierbei Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel (Ia').



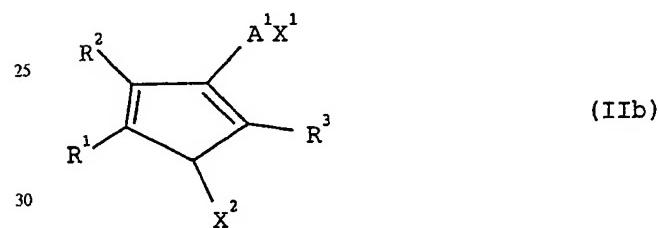
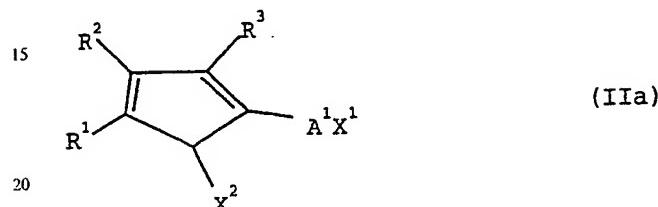
in der die Gruppen  $A^1$  und  $R^3$  der allgemeinen Formel (Ia) gemeinsam einen ungesättigten, 6 C-Atome aufweisenden  
Ring bilden und  
 $R^{17}$  bis  $R^{19}$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrer-  
seits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein kann, eine  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe bedeuten, oder wobei  
zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder  
ungesättigten Ring bilden, oder  $Si(R^4)_3$  sind.

# DE 198 26 403 A 1

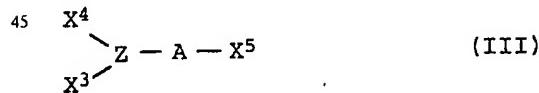
Die Substituenten R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> sind vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl sowie die verschiedenen Isomeren von Pentyl oder Hexyl, oder ein Arylreste wie Phenyl oder Naphtyl, die unsubstituiert oder mit Alkylresten aus der gerade genannten Gruppe substituiert sein können. Ebenfalls bevorzugt sind benachbarte Substituenten R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup>, die jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 10 C-Atome aufweisenden, gesättigten oder ungesättigten Ring bilden.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe können als solche vorliegen. Es ist jedoch auch möglich, daß neben den Liganden X, Y und dem Cyclopentadienylringssystem noch von 1 bis 3 neutrale Lewisbasen wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Trimethylamin oder N,N-Dimethylamin an das Übergangsmetallatom koordiniert sind. Es ist auch möglich, daß die Übergangsmetallkomplexe als Dimere vorliegen.

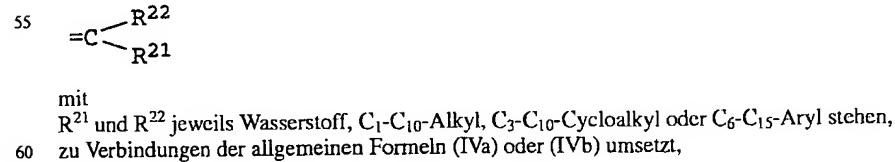
Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe wurde ein Verfahren gefunden, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder der allgemeinen Formel (IIb)

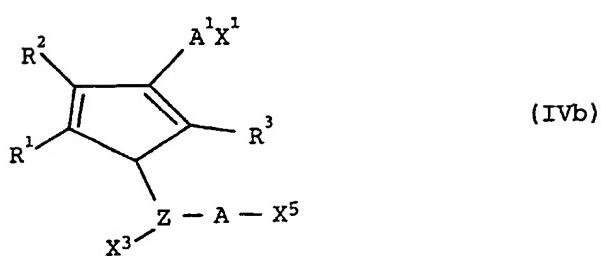
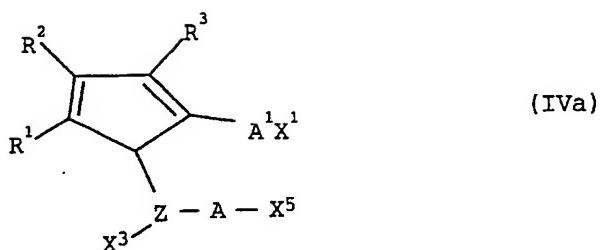


in denen  
 R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> und A<sup>1</sup> die oben genannte Bedeutung haben und  
 35 X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder ein Halogen und  
 X<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen Rest der Formel  
 M<sup>2</sup>R<sup>20</sup><sub>(o-1)</sub> stehen, in der  
 M<sup>2</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
 R<sup>20</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl  
 40 substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>20</sup> gleich oder verschieden  
 sein können, und  
 o die Wertigkeit von M<sup>2</sup> bedeuten,  
 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

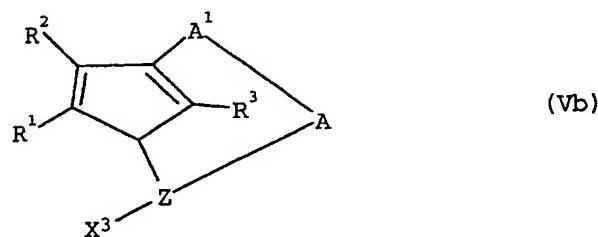
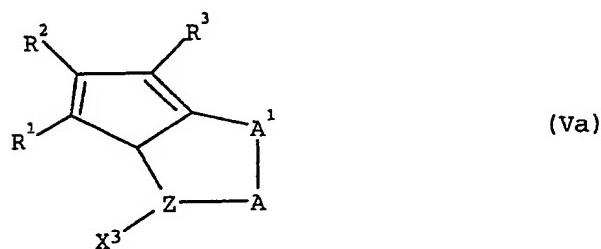


50 in denen  
 Z und A die oben genannte Bedeutung haben,  
 X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> jeweils für ein Halogen und  
 X<sup>5</sup> für Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe





aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb) herstellt, 25

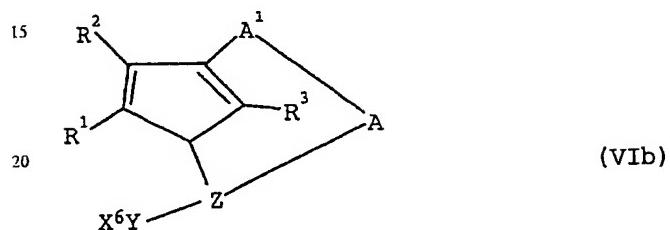
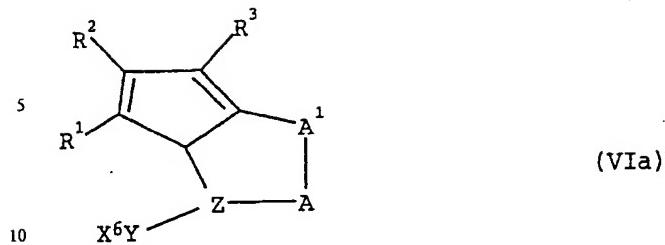


welche zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb) umgesetzt werden, 50

55

60

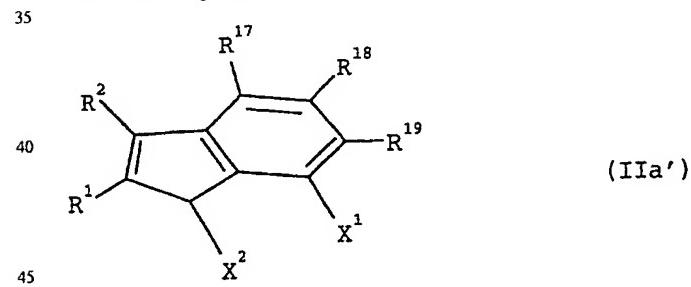
65



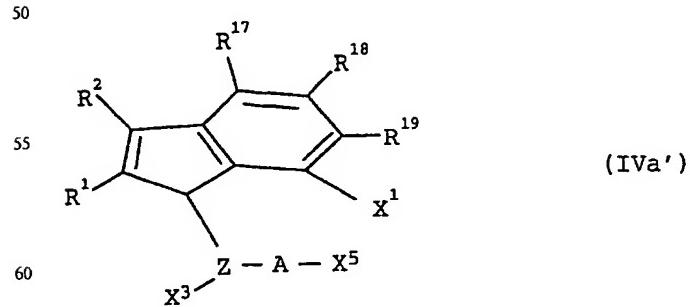
25 in denen  
 $X^6$  für Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $M^3R^{23}_{(p-1)}$  steht, in der  
 M<sup>3</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
 R<sup>23</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl  
 30 substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>23</sup> gleich oder verschieden  
 sein können und

30 sein können, und  
p die Wichtigkeit von M<sup>3</sup> bedeuten,  
und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) überführt.

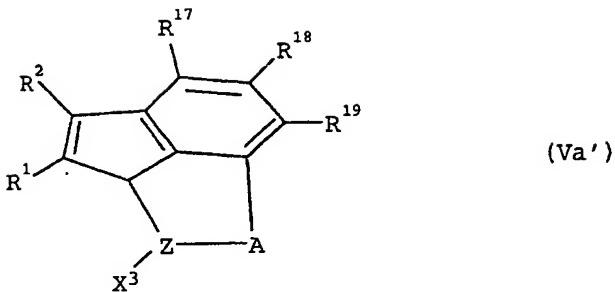
Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe besteht darin, daß man Indenverbindungen der allgemeinen Formel (IIa)



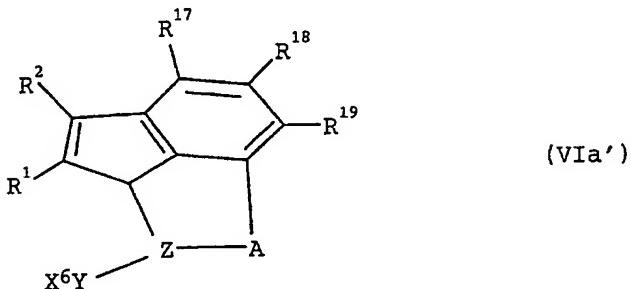
in der  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^{17}$  bis  $R^{19}$  die oben genannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa') umsetzt,



in der  $X^3$ ,  $X^5$ , Z und A die oben genannte Bedeutung haben,  
aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formel (Va') herstellt,



welche zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa') umgesetzt werden,



in der X<sup>6</sup> und Y die oben genannte Bedeutung haben,

und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel (Ia') überführt.

Die Ausgangsverbindungen (IIa), (IIa') und (IIb) sowie (III) sind bekannt oder können in bekannter Weise hergestellt werden. Teilweise sind sie kommerziell verfügbar.

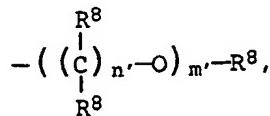
Ihre Umsetzung kann nach den gängigen Methoden der Substitution an Cyclopentadiensystemen erfolgen und wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindungen (IIa), (IIa') oder (IIIb) im Lösungsmittel vorzulegen und die Verbindung oder die Verbindungen (III) unverdünnt oder in Lösung dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +30°C, erfolgen. Die Produkte (IVa), (IVa') oder (Vb) können dann z. B. durch Extraktion (bei einem oder mehreren festen weiteren Reaktionsprodukten) oder durch Destillation (bei einem oder mehreren flüssigen weiteren Reaktionsprodukten) gewonnen werden.

Der intramolekulare Ringschluß zu den Verbindungen (Va), (Va') oder (Vb) kann allgemein nach den bekannten Methoden der C-C-, C-Heteroatom- oder Heteroatom-Heteroatom-Bindungsknüpfung durchgeführt werden, wie sie z. B. in Jerry March, Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1985 oder Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977 beschrieben sind. Als besonders geeignete Reaktionen sind in Abhängigkeit von der Natur der Reste A<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, A und X<sup>5</sup> Friedel-Crafts-Alkylierung, Friedel-Crafts-Acylierung, Azo-Kupplung, radikalische Bindungsknüpfung, Wurz-Reaktion, Addition einer Heteroatom-Wasserstoff-Bindung an eine C-C-, C-Heteroatom- oder Heteroatom-Heteroatom-Mehrfachbindung (z. B. Hydrosilylierung, Hydroborierung, Hydroaminierung), Bildung von Schiffschen Basen, Bildung von Amiden, Veresterung (auch organometallkatalysiert), Veretherung, Grignard-Reaktion, McMurry-Kupplung, Diels-Alder-Reaktion, Kreuzkupplungen von Aromaten, Heck-Reaktion, Suzuki-Kupplung, Reformatsky-Reaktion, Wittig-Reaktion, Ritter-Reaktion und Kondensationsreaktionen (z. B. Aldolkondensation, Knoevenagel-Kondensation, Perkin-Reaktion) zu nennen. Im Fall von Verbindungen der Formel (IVa') sind die Reaktionen Friedel-Crafts-Alkylierung oder Friedel-Crafts-Acylierung besonders bevorzugt. Die Friedel-Crafts-Alkylierung kann auch als zweistufige Synthese, ausgehend von der ungesättigten Verbindung und der in situ-Bildung der entsprechenden halogenierten Vorstufe, durchgeführt werden.

Die Verbindungen (Va), (Va') oder (Vb) werden anschließend mit Verbindungen der Formel YX<sup>6</sup>X<sup>7</sup> umgesetzt, in denen Y -O-, -S -, >NR<sup>7</sup> oder >PR<sup>7</sup> bedeutet,

wobei

R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>



OSi(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>,

N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> oder einer Kombination davon substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> ist mit

n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-

Cycloalkyl,

wobei die Reste R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind,

und

X<sup>6</sup> und X<sup>7</sup> für Wasserstoff oder einen Rest der Formel M<sup>3</sup>R<sup>23</sup><sub>(p-1)</sub> steht, in der

5 M<sup>3</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,

R<sup>23</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>23</sup> gleich oder verschieden sein können, und

p die Wertigkeit von M<sup>3</sup> bedeuten.

10 Durch die Reaktion von YX<sup>6</sup>X<sup>7</sup> mit dem Rest X<sup>3</sup> wird ein Äquivalent einer Verbindung mit der Formel X<sup>7</sup>X<sup>3</sup> unter Knüpfung der Bindung zwischen Z und Y abgespalten. Bevorzugte Verbindungen der Formel YX<sup>6</sup>X<sup>7</sup> sind monosubstituierte Amine und Alkohole bzw. deren Organometallderivate, besonders bevorzugt sind Methylamin, Ethylamin, tert-Butylamin und Phenylamin. Wird bei der Reaktion eine Säure frei (d. h. X<sup>7</sup> ist ein Wasserstoff), so wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise eine Base zugesetzt.

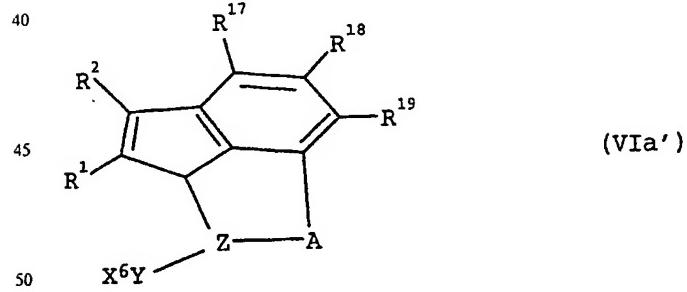
15 Die Reaktion wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindung (V<sub>a</sub>), (V<sub>a'</sub>) oder (V<sub>b</sub>) im Lösungsmittel vorzulegen und die Verbindung YX<sup>6</sup>X<sup>7</sup> in Substanz, in Lösung oder in Form eines Hydrosalzes (z. B. eines Hydrochlorids), das dann durch eine starke Base in die korrespondierende Base umgewandelt wird, dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +70°C erfolgen. Bei der 20 Verwendung von Aminen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Amin in doppeltem Überschuss einzusetzen, da es dann gleichzeitig als Base wirkt.

Die so erhaltenen Verbindungen (VIa), (VIa') oder (VIb) können nach bekannten Methoden zu den entsprechenden Metallkomplexen umgesetzt werden. Die Komplexbildungsmethoden sind z. B. in EP-A 416 815, EP-A 420 436 oder Okuda et al., Organometallics, 1995, 14, 789-795 beschrieben. Bevorzugt werden die Verbindungen (VIa), (VIa') oder (VIb) mit X<sup>6</sup> = Li eingesetzt. Die Umsetzung kann beispielsweise mit vierfachsubstituierten Ti-, Zr- oder Hf-Verbindungen erfolgen. Bevorzugt Metalle sind hierbei Titan und Zirkonium. Als Substituenten werden bevorzugt Halogene, insbesondere Chlor eingesetzt. Die Tetrahalogenide können auch in Form von Basenaddukten (z. B. mit THF) verwendet werden.

25 Die Reaktion wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindung (VIa), (VIa') oder (VIb) im Lösungsmittel vorzulegen und die Metallverbindung in Substanz oder in Lösung dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +30°C erfolgen.

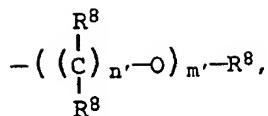
30 Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') und (Ib) zeichnen sich durch eine asymmetrische Anordnung der Liganden am Metallatom aus. Bedingt durch diese Struktur können die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') und (Ib) nicht in einer meso-Form vorliegen. Infolge der unsymmetrischen Substitution am Cyclopentadienylliganden erfolgt die Polymerisation jedoch stereoselektiv.

35 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (Ia') eingesetzten Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (VIa')



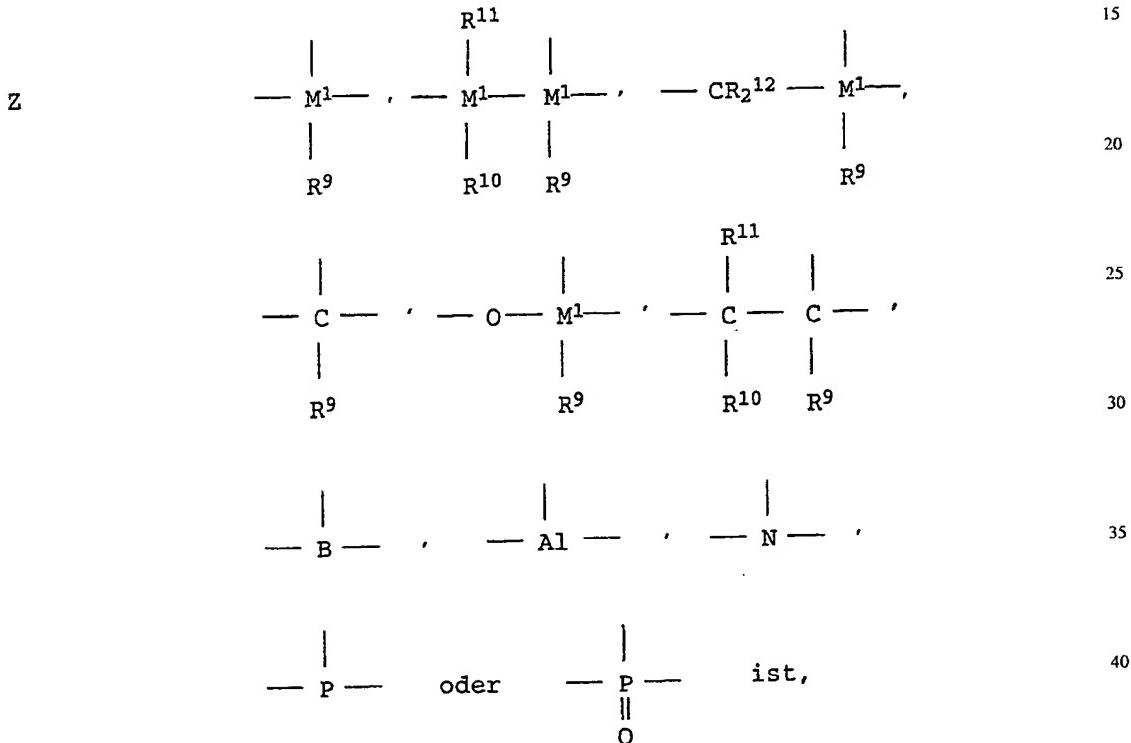
in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen 40 einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit  
R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,  
45 X<sup>6</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel M<sup>3</sup>R<sup>23</sup><sub>(p-1)</sub>, in der  
M<sup>3</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
R<sup>23</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl 50 substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>23</sup> gleich oder verschieden sein können, und  
p die Wertigkeit von M<sup>3</sup> bedeuten,  
Y für -O-, -S-, >NR<sup>7</sup> oder >PR<sup>7</sup> steht,  
wobei  
55 R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>,



5

$OSi(R^8)_3$ ,  
 $N(R^8)_2$ ,  $P(R^8)_2$  oder einer Kombination davon substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_7-C_{18}$ -Alkylaryl oder  $Si(R^8)_3$  ist mit  
 $n'$  und  $m'$  jeweils 1, 2, 3 oder 4 und  
 $R^8$  Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, das seinerseits mit  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  
wobei die Reste  $R^8$  gleich oder verschieden sind,



wobei  
 $R^9$  bis  $R^{12}$  jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und  
 $M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist, und  
 $A$  ein Brückenglied  $-(A^2)_m-$  mit  
 $m$  von 1 bis 6 und

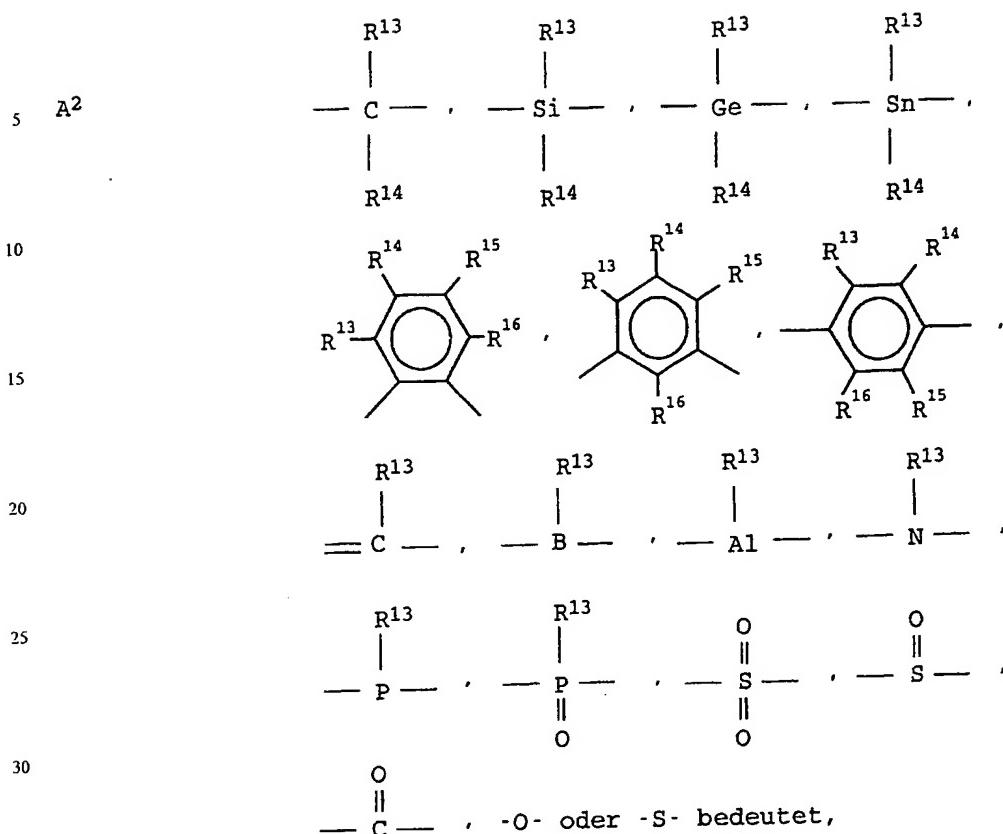
45

50

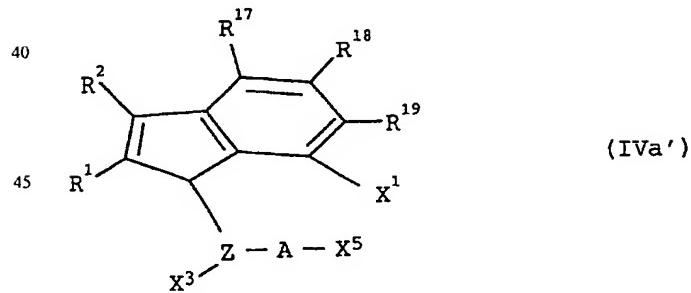
55

60

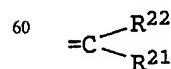
65



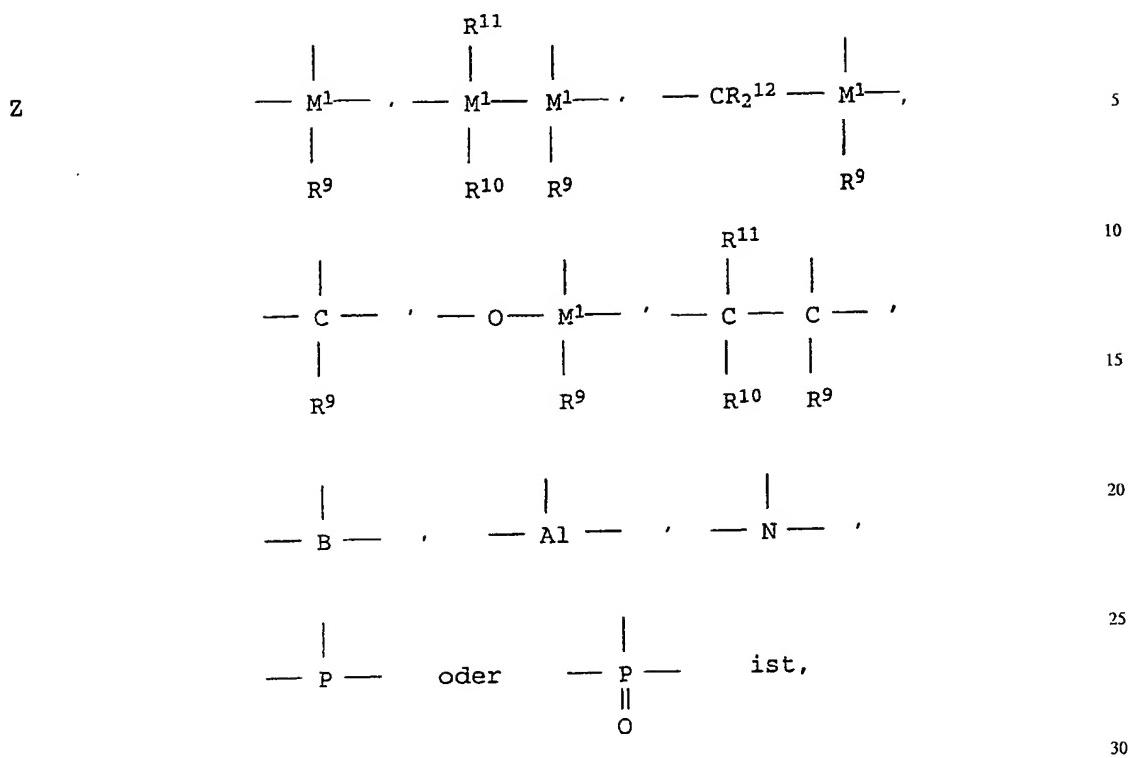
35 wobei die einzelnen Glieder  $A^2$  von  $A$  gleich oder verschieden sind.  
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe Ia' eingesetzten Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (IVa')



50 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit  
55 R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,  
X<sup>1</sup> Wasserstoff oder ein Halogen,  
X<sup>3</sup> ein Halogen und  
X<sup>5</sup> Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe



65 mit R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,



wobei  
 $\text{R}^9$  bis  $\text{R}^{12}$  jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8\text{-}\text{C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{40}$ -Alkyarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und  
 $\text{M}^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist, und  
 $\text{A}$  ein Brückenglied  $-(\text{A}^2)_m-$  mit  
 $m$  von 1 bis 6 und

40

45

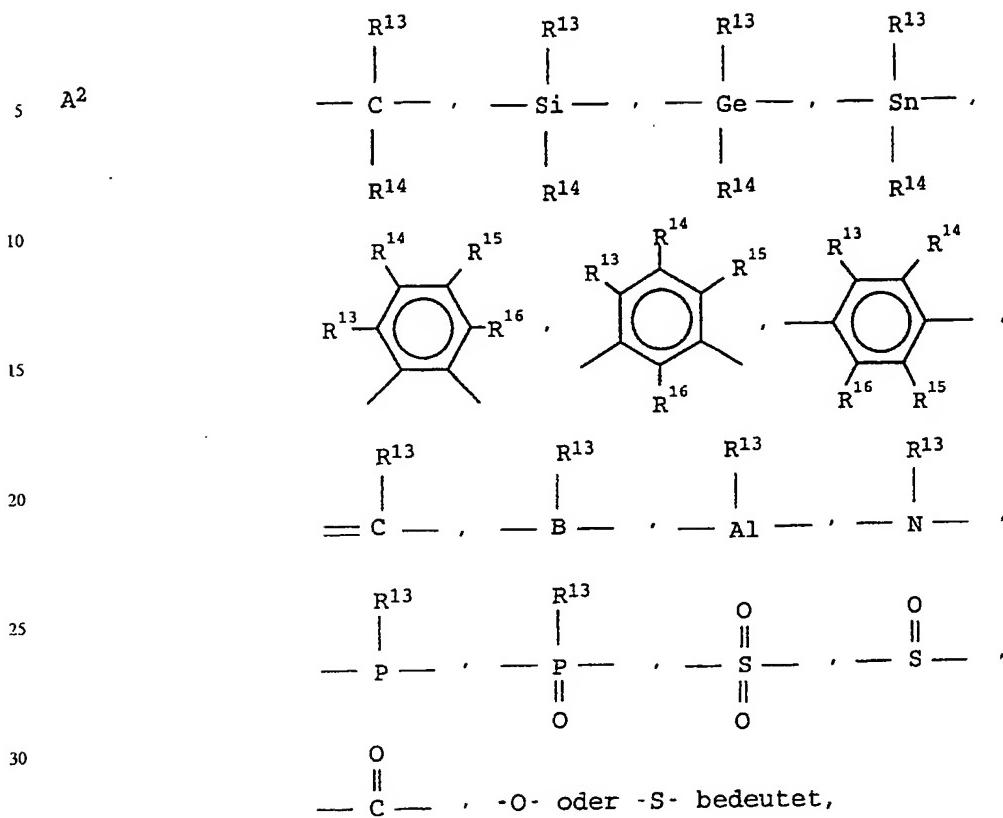
50

55

60

65

DE 198 26 403 A 1



wobei die einzelnen Glieder  $A^2$  von A gleich oder verschieden sind.

35 Die erfundungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe eignen sich beispielsweise zur Polymerisation von Olefinen und insbesondere zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefine, d. h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryln oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte  $\alpha$ -Olefine wie Styrol fallen. Besonders bevorzugte  $\alpha$ -Olefinen sind lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alk-1-ene, insbesondere lineare C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-ene wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en. Es können auch Gemische aus diesen Monomeren polymerisiert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen der Formeln (Ia), (Ia') oder (Ib) und 45 metalloceniumionenbildende Verbindungen durchgeführt wird.

Eigene metalloreniumionenbildende Verbindungen sind beispielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII)

50 M<sup>4</sup>X<sup>8</sup>X<sup>9</sup>X<sup>10</sup> (VII)

bevorzugt, in der

55  $M^4$  ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup> und X<sup>10</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), in der  $X^8$ ,  $X^9$  und  $X^{10}$  gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)

60 [View Details](#)

geeignet, in denen  
 65 Y<sub>1</sub> ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,  
 Q<sub>1</sub> bis Q<sub>2</sub>, für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

DE 198 26 403 A 1

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

$a$  für ganze Zahlen von 1 bis 6 und  
 $z$  für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht.

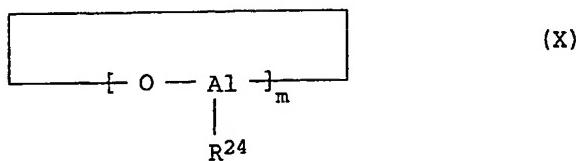
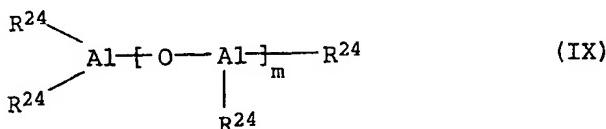
d der Differenz  $a-z$  entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylgallium zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzten starken, neutralen Lewisäuren, ionischen Verbindungen mit lewissäuren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt von 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Übergangsmetallkomplex (Ia), (Ia') oder (Ib).

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X).



wobei R<sup>24</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und in für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

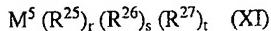
In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß in als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Übergangsmetallkomplexen im Bereich von  $10:1$  bis  $10^6:1$ , insbesondere im Bereich von  $10:1$  bis  $10^4:1$ , liegt.

Weiterhin können als metalloceniumionenbildende Verbindungen anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden im erfundsgemäßen Verfahren sowohl die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) als auch die metalloceniumbildende Verbindungen in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

Als weitere Komponente können zusätzlich noch Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XI)



in der

$M^5$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d. h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R<sup>25</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R<sup>26</sup> und R<sup>27</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkyaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

Atomien im Akkynest und je  
eine ganze Zahl von 1 bis 3

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von  $M^5$  entspricht,

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XI) sind diejenigen bevorzugt, in denen  $M^5$  Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

# DE 198 26 403 A 1

Wenn eine Metallverbindung der Formel (XI) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorschystem enthalten, daß das molare Verhältnis von  $M^5$  aus Formel (XI) zu Übergangsmetall M aus Formel (Ia), (Ia') oder (Ib) von 800 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 500 : 1 bis 50 : 1, beträgt.

Die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) können im erfundungsgemäßen Polymerisationsverfahren auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300  $\mu\text{m}$  aufweisen, insbesondere von 20 bis 90  $\mu\text{m}$ . Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems oder Mischungen dieser Oxide, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

Der Träger kann einer thermischen Behandlung z. B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden, wobei eine solche Behandlung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 150°C, durchgeführt wird, oder er kann calciniert werden. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei in der Regel übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder  $\text{SiCl}_4$  zum Einsatz kommen.

Geeignete Träger sind auch feinteilige Polyolefine, beispielsweise feinteiliges Polypropylen.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, gerührte Pulverbettreaktoren, Schleifen- oder Wirbelschichtreaktoren, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten, gleich- oder verschiedenartigen Reaktoren verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 1 bis 3500 bar, vorzugsweise von 2 bis 100 bar und insbesondere von 10 bis 40 bar sowie Temperaturen von 0 bis 400°C, vorzugsweise von 20 bis 250°C und insbesondere von 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

Die mittlere Molmasse der Polymerivate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Reglern wie Wasserstoff.

Besonders bevorzugt lassen sich mit den erfundungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen Homo- oder Copolymerivate des Ethylens oder des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}\text{-Alk-1-enen}$  herstellen.

Die mit den Übergangsmetallkomplexen (Ia), (Ia') oder (Ib) erhältlichen Homo- oder Copolymerivate des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}\text{-Alk-1-enen}$  sind besonders bevorzugt Homopolymerivate des Propylens oder Copolymerivate des Propylens mit Ethylen und/oder But-1-en. Die Copolymerivate des Propylens können statistisch aufgebaut sein. Sie können jedoch auch in Form der sogenannten Block- oder Impactcopolymerivate vorliegen. Die Homo- oder Copolymerivate des Propylens zeichnen sich durch eine hohe Molmasse und insbesondere durch einen isotaktischen Aufbau der Polymerketten aus.

Die mit den Übergangsmetallkomplexen (Ia), (Ia') oder (Ib) erhältlichen Homo- oder Copolymerivate des Ethylens mit anderen  $C_2-C_{12}\text{-Alk-1-enen}$  sind besonders bevorzugt Homopolymerivate des Ethylens oder Copolymerivate des Ethylens mit Propylen, But-1-en, Hex-1-en und/oder Oct-1-en. Die Homo- oder Copolymerivate des Ethylens zeichnen sich durch eine sehr hohe Molmasse aus. Da bei ihrer Herstellung ein hoher Comonomereinbau zu beobachten ist, sind Copolymerivate mit einem hohen Comonomergehalt zugänglich oder es ist möglich, mit einem Monomerengemisch, das einen relativ geringen Comonomergehalt aufweist und somit bei der Polymerisation verfahrenstechnische Vorteile bringt, zu den gewünschten Copolymeraten zu gelangen.

Die mit den erfundungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen erhältlichen Homo- oder Copolymerivate des Ethylens oder des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}\text{-Alk-1-enen}$  weisen gute anwendungstechnische Eigenschaften auf und eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Liganden- und Metallocenkomplex-Synthese

Alle Synthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Reagenzien, Lösungsmittel und Apparaturen waren entsprechend vorbereitet. Das Reaktionsschema ist in Fig. 1 dargestellt.

##### a) Synthese von Fluorenyllithium (Verbindung II)

Zu einer Lösung von 25 g (0,15 mol) Fluoren in 220 ml Diethylether wurden unter Röhren 113 ml einer 1,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (0,18 mol) zugegeben. Zur vollständigen Reaktion wurde 6 h unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, wusch das erhaltene gelbe Pulver mehrmals mit Petrolether und trocknete es im Vakuum. Man erhielt Fluorenyllithium (Verbindung II) in fast quantitativer Ausbeute.

##### b) Synthese von Allylchlorfluorenylmethysilan (Verbindung IV)

8,6 g (50 mmol) von Verbindung II wurden in 250 ml Diethylether gelöst. Dazu gab man bei Zimmertemperatur unter Röhren 11,1 g (72 mmol) Allyldichlorsilan (Verbindung III). Es wurde weitere 3 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Petrolether aufge-

# DE 198 26 403 A 1

nommen. Man zentrifugierte das Lithiumchlorid ab, engte die überstehende Lösung auf ein Volumen von ca. 20 ml ein und kristallisierte das Reaktionsprodukt bei -78°C. Die Ausbeute betrug 8,59 g (60,4%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.29 (s, 3H, Pos.1), 1.56 (AB-System, 2H, Pos.2), 4.16 (s, 1H, Pos.5), 4.83 (dm, 1H, pos.4), 4.86 (dm, 1H, Pos.4), 5.49 (in, 1H, Pos.3), 7.35 (m, 2H, Pos.B,B',C,C'), 7.41 (t, 2H, Pos.B,B',C,C'), 7.69 (m, 2H, Pos.A,A',D,D'), 7.87 (d, 2H, Pos.A,A',D,D').

Die Zuordnung der NMR-Signale kann Fig. 2 entnommen werden.

## c) Synthese von 10-Chlor-10,12-dimethyl-9,1-silapropano fluoren (Verbindung V)

8,59 g (30 mmol) von Verbindung IV wurden in 150 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren zu einer Suspension aus 4,5 g (34 mmol) Aluminiumchlorid und 150 ml Benzol, die mit einem Tropfen 37%ige HCl versetzt war, zugegeben. Man rührte 3 h bei Zimmertemperatur und gab dann 6 ml (4,68 g, 40 mmol) Tetraethylmethylenediamin (TMEDA) hinzu, worauf der sich bildende Aluminiumchlorid-TMEDA-Komplex ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Petrolether aufgenommen. Die ungelösten Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, die überstehende Lösung auf ca. 30 ml eingeeignet und bei -78°C kristallisiert. Die erhaltene Substanz wurde aus Petrolether umkristallisiert. Man erhielt einen weißen Feststoff. Die Ausbeute betrug 2,31 g (27%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -0.45 (s, 3H, Pos.5), 0.52-0.59 (m, 2H, Pos.4), 1.35 (s, 3H, Pos.3), 2.95 (sept, 1H, Pos.2),

3.75 (s, 1H, Pos.1), 7.05-7.85 (m, 7H, arom.H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -2.41 (q, J=123.2Hz, Pos.A), 20.4 (q, J=125.9Hz, Pos.B), 25.5 (t, Pos.C), 31.7 (d, J=122.7Hz, Pos.D), 40.6 (d, J=129Hz, Pos.E), 118.4, 120.8, 121.9, 124.4, 126.6, 127.2, 128.0 (d, J=160Hz, Pos.F), 140.4, 140.5, 141.5, 142.1, 143.9 (s, quartäre C-Atome).

Die Zuordnung der NMR-Signale kann Fig. 3 entnommen werden.

Massenspektrometrie (EI, 1 mA, 70 eV) (m/z, rel. Int.): [M<sup>+</sup>] (284, 43); [M- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>] (242, 100).

CH-Analyse: C: ber.: 71.68, gef.: 71.75; H: ber.: 6.01, gef.: 5.94.

## d) Synthese von 10-Methyl-10-methylamino-12-methyl-9,1-silapropano fluoren (Verbindung VI)

Durch eine Lösung von 2,31 g (8 mmol) der Verbindung V in 400 ml Diethylether wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur für 2 h Methylamin geleitet, das aus Methylaminiumhydrochlorid und Kaliumhydroxid erzeugt und mittels KOH-Plätzchen und Calciumoxid getrocknet wurde. Man rührte weitere 2 h und entfernte dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in 200 ml Petrolether aufgenommen. Die ungelösten Bestandteile wurden durch zentrifugieren abgetrennt, die überstehende Lösung eingeeignet und es wurde bei -78°C kristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,1 g (49%).

## e) Synthese des Metallocenkomplexes (Verbindung I)

1,03 g (3,7 mmol) von Verbindung VI wurden in 30 ml Diethylether gelöst und auf -78°C temperiert. Innerhalb von 20 min gab man 4,62 ml (7,4 mmol) Butyllithium (1.6 M in Heptan) zu, rührte 2 h bei -78°C und anschließend 2 h bei Zimmertemperatur. Anschließend wurde das Lösungsmittel der orangen Lösung im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen. Hierzu gab man bei -78°C innerhalb von 40 min insgesamt 1,79 g (4,75 mmol) festes Zirkoniumtetrachlorid · 2 THF hinzu. Unter Röhren ließ man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Toluol wurde Lithiumchlorid und überschüssiges Zirkoniumtetrachlorid · 2 THF abgetrennt. Zu der Lösung wurde Petrolether gegeben und es wurde bei -78°C kristallisiert. Man erhielt einen orangen Feststoff. Die Ausbeute betrug 1,2 g (74%).

## Beispiel 2

### Trägerung des Metallocenkomplexes

In einem 50 ml-Kolben mit Magnetrührer werden 20 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden 109 mg (0,14 mmol) N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, 60 mg (0,14 mmol) Verbindung I und 2,6 g mit Triisobutylaluminium desaktiviertes Kieselgel (ES 70X, F.a. Crosfield) gegeben. Die erhaltene Mischung wurde für 1 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt ca. 2,8 g geträgerten Katalysator.

## Beispiel 3

### Ethylenhomopolymerisation

In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 400 ml iso-Butan und 170 mg Triethylaluminium vorgelegt. Dann wurden 270 mg des in Beispiel 2 hergestellten, geträgerten Katalysators mit weiteren 6 ml iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fielen 30 g Polymerisat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, der eine Viskosität ( $\eta$ -Wert, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) von 10,07 dl/g aufwies.

# DE 198 26 403 A 1

## Beispiel 4

### Ethylen-Hex-1-en-Copolymerisation

5 In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 500 ml iso-Butan, 120 mg Triethylaluminium und 40 ml Hex-1-en vorgelegt. Dann wurden 50 mg des geträgerten Katalysators mit weiteren 6 ml iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fielen 200 g Polymerisat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, der eine Viskosität ( $\eta$ -Wert, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) von 4,23 dl/g und eine Hex-1-engehalt (bestimmt durch IR-Spektroskopie) von 2,1 Gew.-% aufwies.

10

## Beispiel 5

15

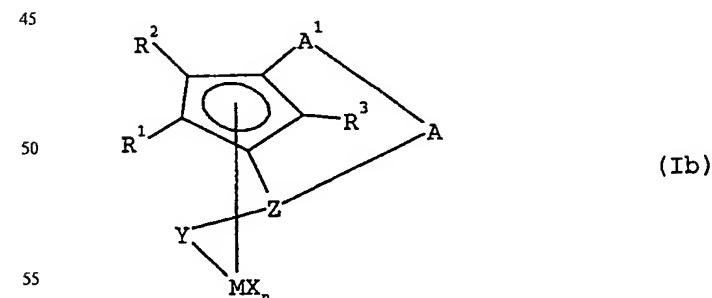
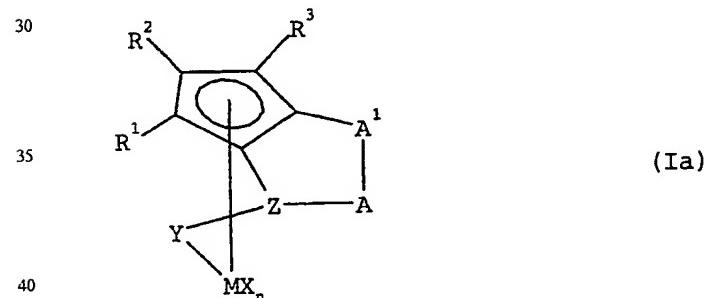
### Propylenpolymerisation

In einem gerührten 1-l-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff 500 ml flüssiges Propylen vorgelegt. Dazu wurden 3 ml einer Methylalumoxanlösung (1,53 mol/l in Toluol) gegeben. Anschließend wurde eine Mischung von 5 mg des in Beispiel 1 hergestellten Metallocenkomplexes und weitere 6,5 ml der Methylalumoxanlösung zugegeben. Der Autoklav wurde dann auf 60°C aufgeheizt. Es stellte sich ein Druck von 26 bar ein. Der Druck wurde durch Nachdosieren von Propen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fiel 1 g Polymerisat als weißes Pulver an. Die Schmelztemperatur (bestimmt durch DSC) betrug 148°C, der mmmm-Pentaden-Anteil (bestimmt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie) war 61% und die Viskosität ( $\eta$ -Wert, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) betrug 3,01 dl/g.

20

## Patentansprüche

### 1. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib),



in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:  
 R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei die Reste mit benachbarten Resten jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,  
 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthanoide,  
 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>5</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>,  
 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,  
 wobei

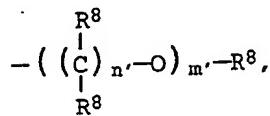
DE 198 26 403 A 1

$R^5$  und  $R^6$  C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

Y-O-, S-, >NR<sup>7</sup> oder >PR<sup>7</sup> bedeutet, wobei

R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, 5  
SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>



10

OSi(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>,

N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> oder einer Kombination davon substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder 15  
C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> ist mit

n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und

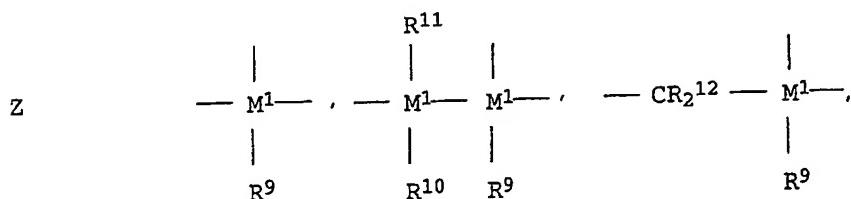
R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

wobei die Reste R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind,

Z eine dreifachverknüpfende Brückengruppe ist und

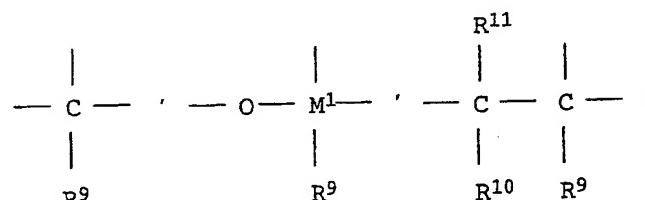
A und A<sup>1</sup> für zweifachverknüpfende Brückenglieder stehen.

2. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 1, bei denen



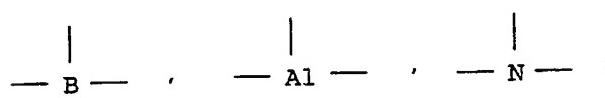
25

30



35

40



45

50

wobei

R<sup>9</sup> bis R<sup>12</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, 55  
eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe,  
eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder  
zwei Reste R<sup>9</sup> bis R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder un-

gesättigten Ring bilden, und

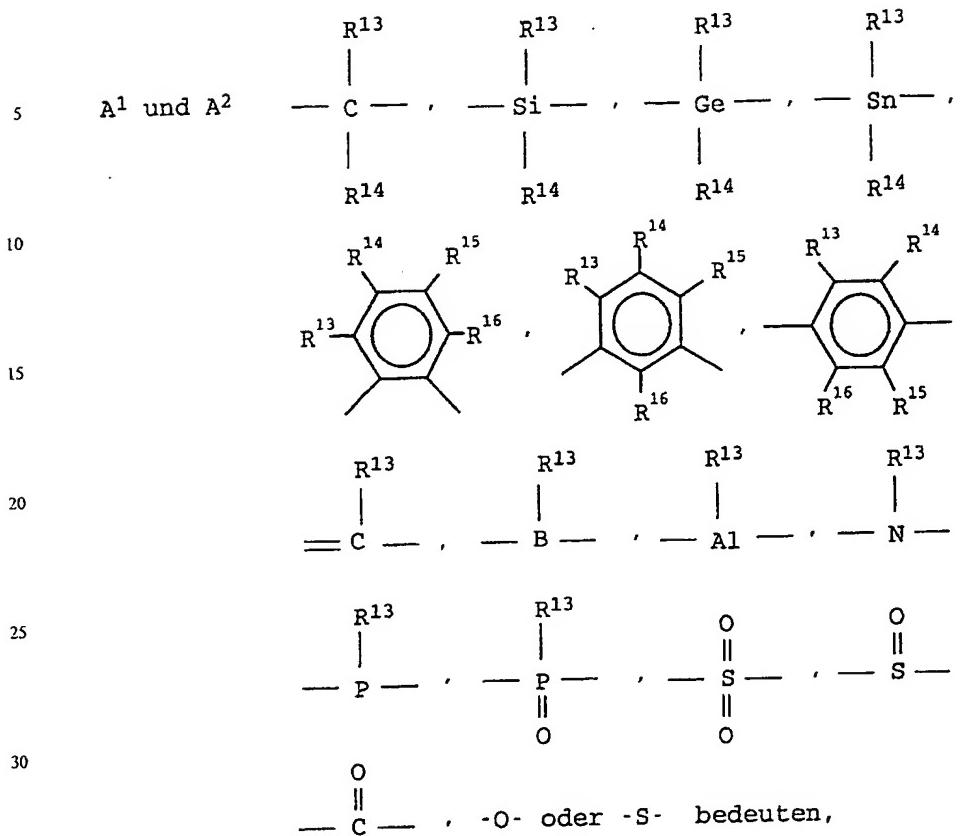
M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A ein Brückenglied -(A<sup>2</sup>)<sub>m</sub>- mit

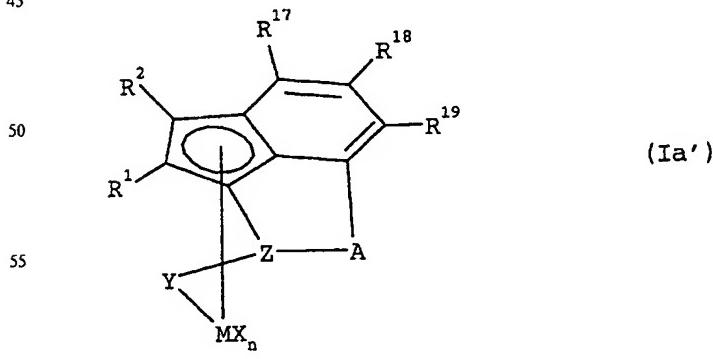
m von 1 bis 6 ist,

60

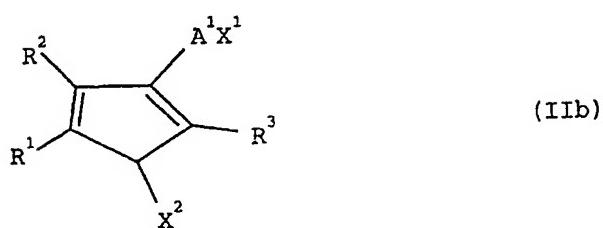
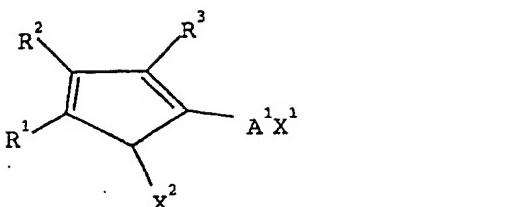
65



35 wobei A<sup>1</sup> und die einzelnen Glieder A<sup>2</sup> von A gleich oder verschieden sind, und R<sup>13</sup> bis R<sup>16</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkarylarylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder  
 40 wobei ein Rest R<sup>13</sup> bis R<sup>16</sup> von A<sup>1</sup> zusammen mit einem benachbarten Rest R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> ein mit den sie verbindenden Atomen 5 bis 15 C-Atome aufweisendes, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden.  
 3. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 1 oder 2, bei denen die Übergangsmetallkomplexe (Ia) der allgemeinen Formel (Ia') entsprechen



und  
R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> sind.  
4. Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)



in denen  
 $X^1$  für Wasserstoff oder ein Halogen und  
 $X^2$  für Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $M^2R^{20}_{(o-1)}$  stehen, in der  
 $M^2$  ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
 $R^{20}$  ein Halogen, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch  $C_1-C_{10}$ -  
Alkyl substituiert sein kann, eine  $C_6-C_{15}$ -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste  $R^{20}$  gleich oder  
verschieden sein können, und  
 $o$  die Wertigkeit von  $M^2$  bedeuten,  
mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

25

30



in denen  
 $X^3$  und  $X^4$  jeweils für ein Halogen und  
 $X^5$  für Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe



mit  
 $R^{21}$  und  $R^{22}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6-C_{15}$ -Aryl stehen,  
zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb) umgesetzt,

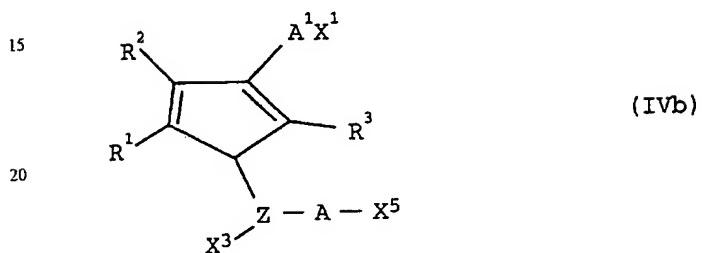
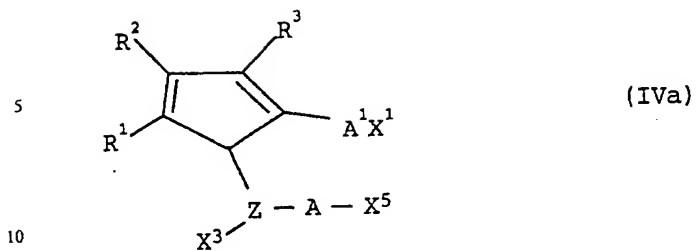
45

50

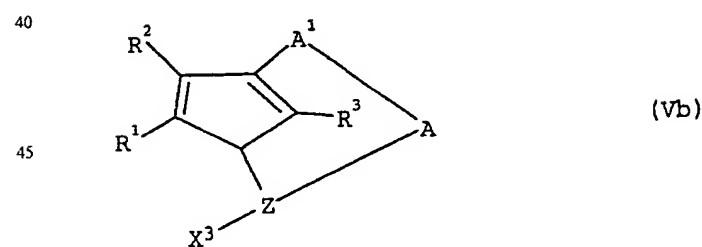
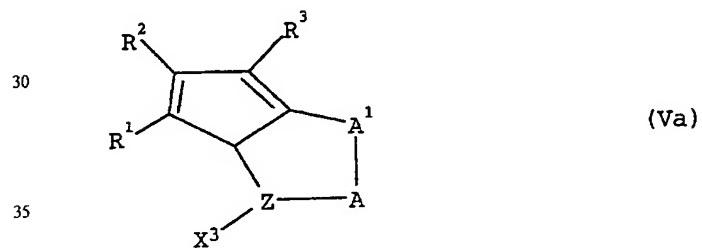
55

60

65



25 aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb) herstellt,

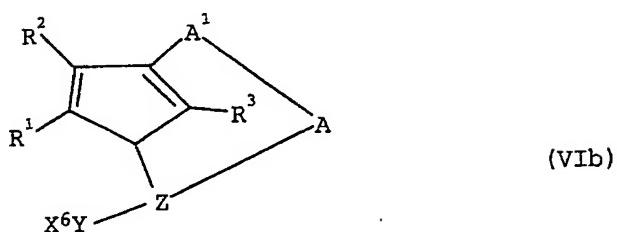
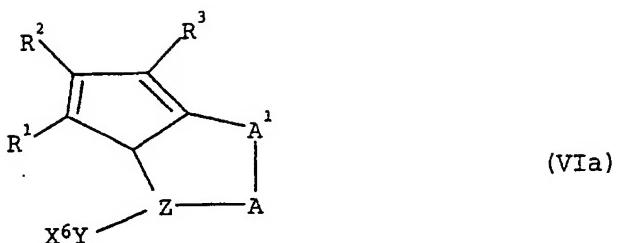


50 welche zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb) umgesetzt werden,

55

60

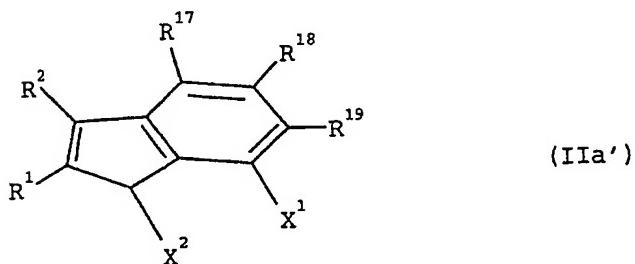
65



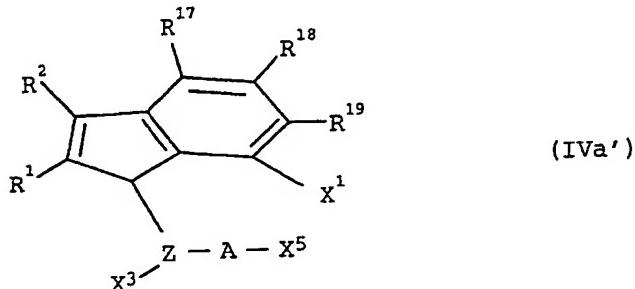
in denen  
X<sup>6</sup> für Wasserstoff oder einen Rest der Formel M<sup>3</sup>R<sup>23</sup><sub>(p-1)</sub> steht, in der  
M<sup>3</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
R<sup>23</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
Alkyl substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>23</sup> gleich oder  
verschieden sein können, und  
p die Wertigkeit von M<sup>3</sup> bedeuten,  
und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 überführt.  
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formel (IIa) Indenverbindungen der allgemeinen Formel (IIa'),

30

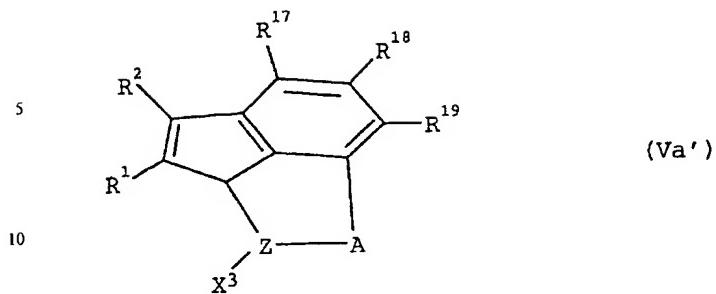
35



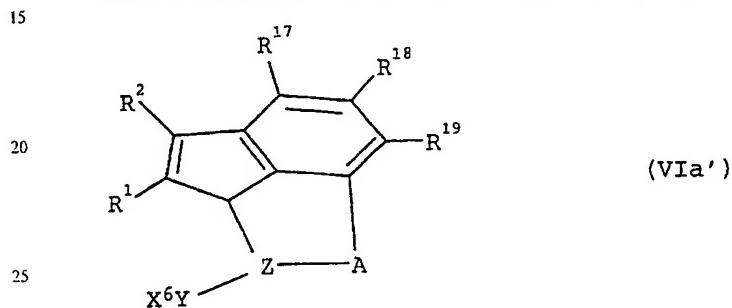
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)  
zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa') umsetzt,



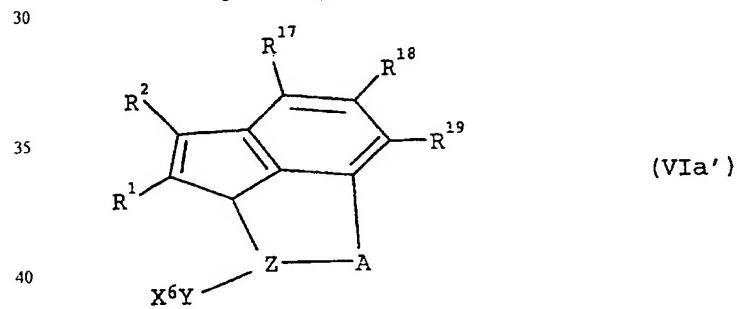
aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formel (Va') herstellt,



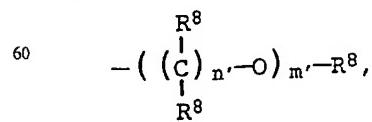
welche zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa') umgesetzt werden,



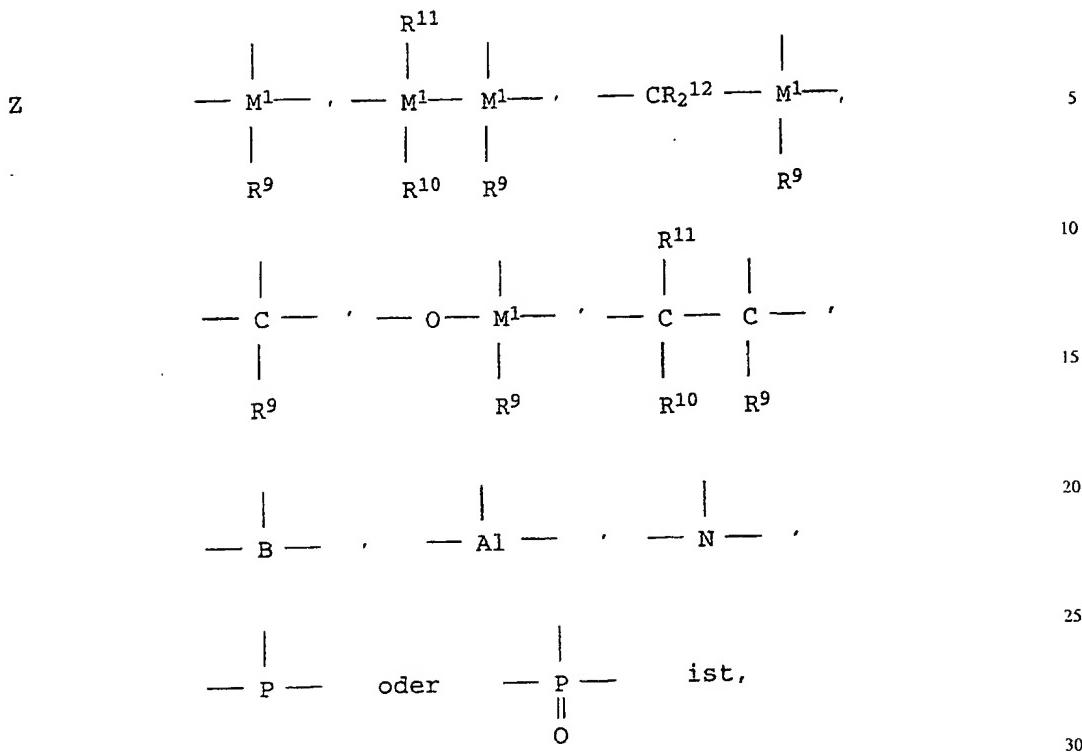
und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 3 überführt.  
6. Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa'),



in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl  
45 substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden  
Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisen, gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit  
R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,  
50 X<sup>6</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel M<sup>3</sup>R<sup>23</sup>(<sub>p-1</sub>), in der  
M<sup>3</sup> ein Element der 1.-4. Hauptgruppe des Periodensystems,  
R<sup>23</sup> ein Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
Alkyl substituiert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R<sup>23</sup> gleich oder  
verschieden sein können, und  
p die Wertigkeit von M<sup>3</sup> bedeuten,  
55 Y für -O-, S-, >NR<sup>7</sup> oder >PR<sup>7</sup> steht,  
wobei  
R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>,  
SR<sup>8</sup>, OR<sup>8</sup>,



OSi(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> oder einer Kombination davon substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloal-  
kyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryl oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> ist mit  
65 n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und  
R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, das seinerseits mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C<sub>3</sub>-  
C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, wobei die Reste R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind.



wobei  
 R<sup>9</sup> bis R<sup>12</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wo-  
 bei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesät-  
 tigten oder ungesättigten Ring bilden, und  
 M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist, und  
 A ein Brückenglied -(A<sup>2</sup>)<sub>m</sub>- mit  
 m von 1 bis 6 und

40

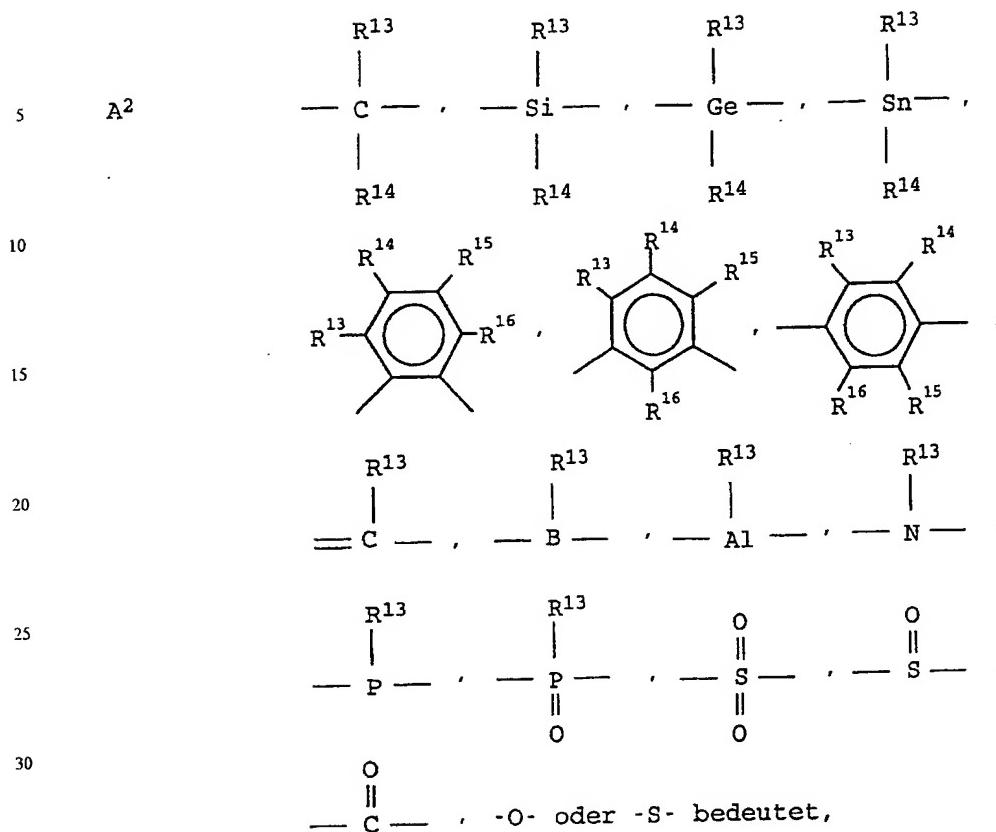
45

50

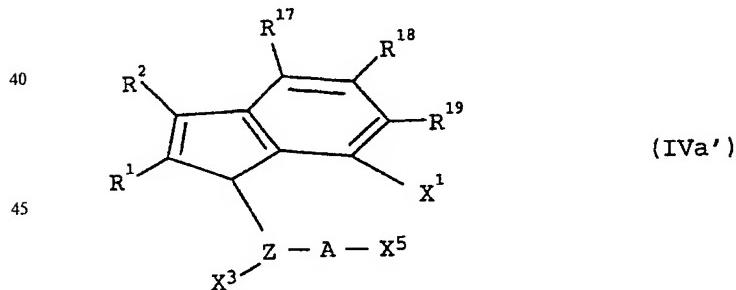
55

60

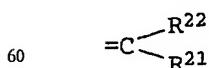
65



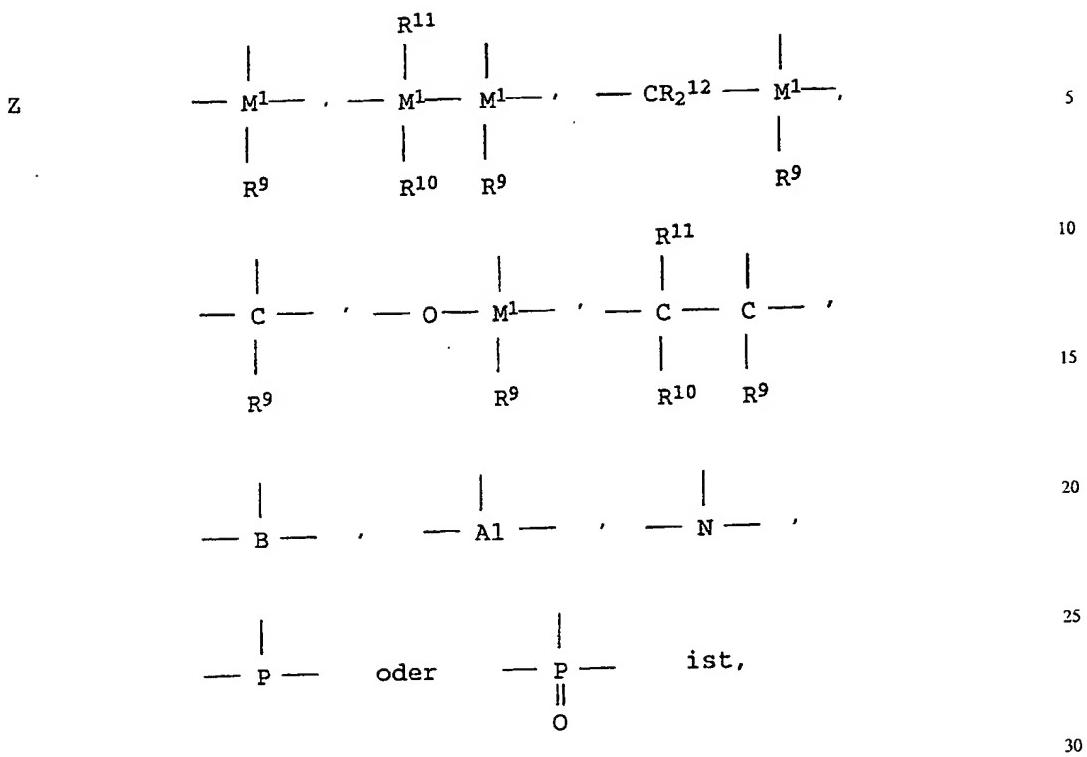
35     wobei die einzelnen Glieder  $A^2$  von A gleich oder verschieden sind.  
 7. Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa'),



50     in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>17</sup> bis R<sup>19</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliediges Cycloalkyl, das seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl  
 substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden  
 Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> mit  
 R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,  
 55     X<sup>1</sup> Wasserstoff oder ein Halogen,  
 X<sup>3</sup> ein Halogen und  
 X<sup>5</sup> Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe



mit  
 R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl,



wobei  
 $\text{R}^9$  bis  $\text{R}^{12}$  jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8\text{-}\text{C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder wo-  
bei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesät- 35  
tigten oder ungesättigten Ring bilden, und  
 $\text{M}^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist, und  
 $\text{A}$  ein Brückenglied  $-(\text{A}^2)_m-$  mit  
 $m$  von 1 bis 6 und

40

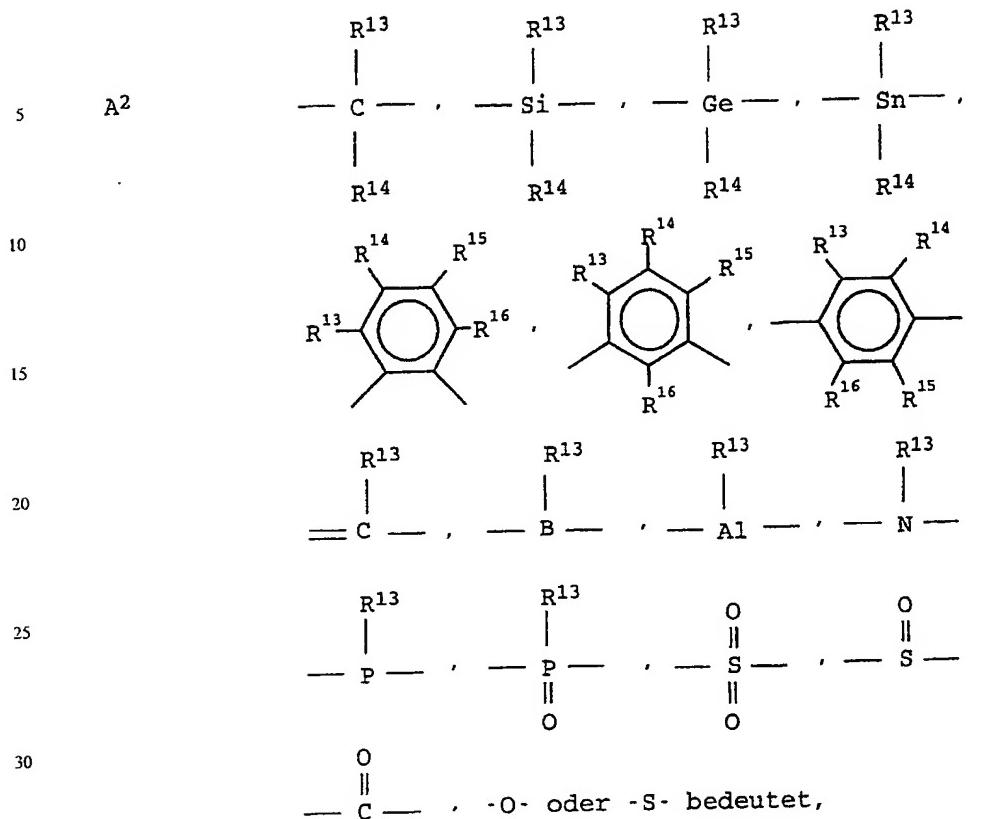
45

50

55

60

65



wobei die einzelnen Glieder  $A^2$  von A gleich oder verschieden sind.

- 35     8. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Polymerisation von Olefinen.  
 9. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und metalloceniumbildenden Verbindungen durchgeführt wird.  
 10. Homo- oder Copolymerivate des Ethylens oder des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}$ -Alk-1-enen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.  
 40     11. Verwendung der Homo- oder Copolymerivate des Ethylens oder des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}$ -Alk-1-enen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.  
 12. Folien, Fasern oder Formkörper enthaltend Homo- oder Copolymerivate des Ethylens oder des Propylens mit anderen  $C_2-C_{12}$ -Alk-1-enen gemäß Anspruch 10.

45

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

50

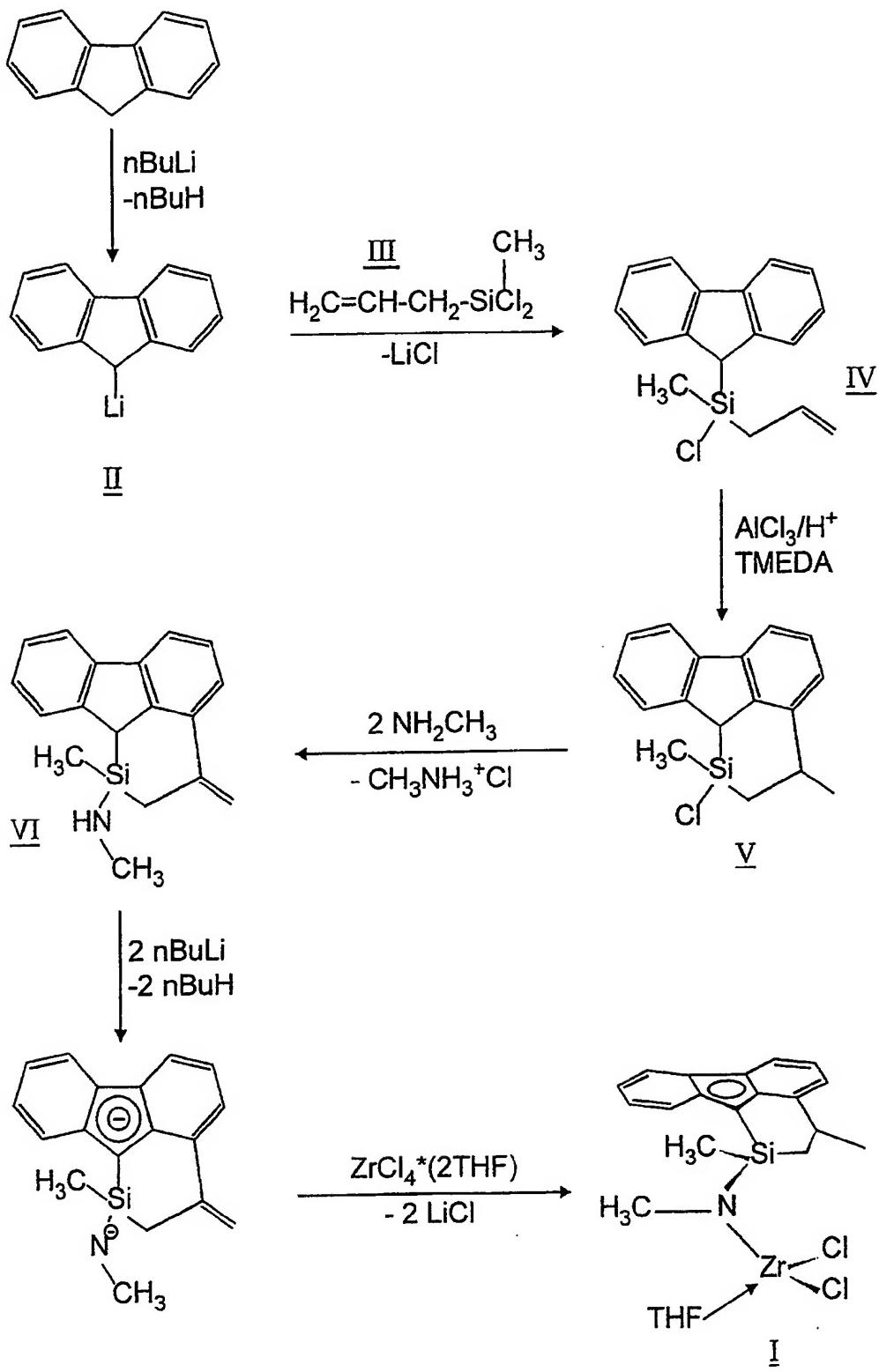
55

60

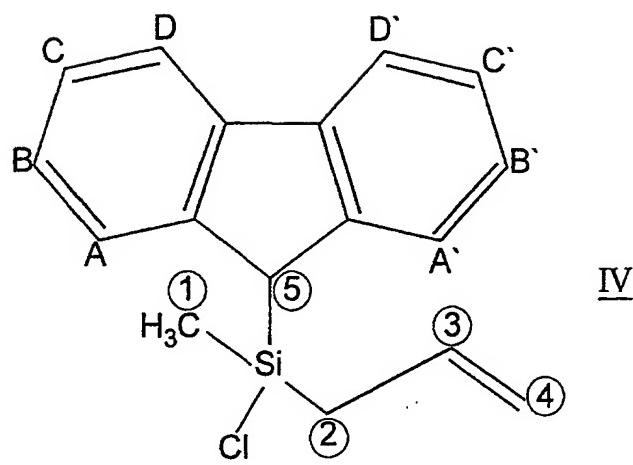
65

**- Leerseite -**

FIG.1



## FIG.2



## FIG.3

